

## **Pd és Pt nanorészecskék alakjának hatása fotokatalitikus hidrogénfejlesztés során**

**Fodor Szilvia<sup>1,3</sup>, Pap Zsolt<sup>2,3,4</sup>, Hernádi Klára<sup>1</sup>,  
Kovács Gábor<sup>1,3,4</sup>, Lucian Baia<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, Szeged,

<sup>2</sup> Szegedi Tudományegyetem, Környezettudományi és Műszaki Intézet, Szeged,

<sup>3</sup> Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Interdiszciplináris  
Bio-Nano Tudományok Intézete, Kolozsvár

<sup>4</sup> Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Fizika Intézet, Kolozsvár  
*fod\_szilvia@chem.u-szeged.hu*

### **Kivonat**

A víztisztítás problémájának megoldásában hatalmas erőlelépést jelenthetnek a heterogén fotokatalitikus folyamatok által kínált lehetőségek, hiszen ezek során energiaforrásként napfényt felhasználva szerves szennyeződések bonthatók le a szennyvizekből.

A  $\text{TiO}_2$  az egyik leggyakrabban használt félvezető ezen a területen, hiszen nem mérgező, stabil, olcsó és nem utolsó sorban ellenáll a fotokorrózióknak. Munkánk során különböző geometriájú nemesfém nanorészecskéket állítottunk elő és ezeket ráválasztottuk kereskedelmi fotokatalizátorok felületére: az Aldrich anatázra, az Aldrich rutilra és a kettő keverékeként ismert Evonik Aeroxide P25-re. Az így előállított nanorészecskéket, valamint a kompozitokat ezt követően Diffúzreflexiós spektrometriával, Röntgendiffrakcióval és Transzmissziós elektronmikroszkópiával jellemeztük, hogy meghatározzuk ezek szerkezeti és optikai tulajdonságait.

Legvégül a Pd és Pt nanorészecskék alakjának a befolyásoló hatását vizsgáltuk a kompozitok felhasználásával fotokatalitikus hidrogén fejlesztési kísérletekben.

**Kulcsszavak:** fotokatalízis, nemesfém nanorészecskék, szerves szennyezők,  $\text{H}_2$  - fejlesztés.

## Bevezető

A heterogén fotokatalitikus folyamatokban elengedhetetlen egy félvezető, amelynek a megfelelő hullámhosszon történő megvilágításával, kialakul egy elektron-lyuk páros, hiszen a gerjesztés során egy elektron a vegyértéksávból a vezetési sávba jut fel, maga után hagyva egy pozitív töltésű hibahelyet. Az így keletkezett elektron-lyuk pár hasznosulhat redox folyamatokban, amennyiben jelen van a rendszerben egy elektrondonor és egy elektron akceptor vegyület [1]. A reakció során a szerves szennyező két féle képpen bomolhat el: oxidálódhat a katalizátor felületén, vagy a képződött reaktív gyökökkel.

A titán-dioxid jelenlétében végbemenő fotokatalitikus folyamatok nemcsak szerves szennyezők oxidációjára használhatók fel, hanem oxigénmentes körülmények között lehetőség nyílik vizes oldatokból történő hidrogén gáz fejlesztésére is. A fotokatalitikus hidrogénfejlesztés során a rekombinációs idő meghosszabbítására több módszert vizsgáltak, amelyek közül a kompozitkészítés az egyik legígéretesebb eredményekkel kecsegtető alternatíva. A félvezetőket kompozitokba viszik más félvezető oxidokkal ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ) [2, 3], szén nanoanyagokkal [4] és számos kutatás folyik a nemesfém nanorészecskékkel való hatékonyság növelési kísérletekről is. Ez utóbbi esetén a vezetési sávba feljutó elektron a katalizátor felületére leválasztott nemesfémre kerül át, ahol csapdázódik, majd hasznosul és így megnöveli az elektron-lyuk pár élettartamát a rekombináció visszaszorításával.

Munkánk során ennek a folyamatnak a fejlesztését tűztük ki célul, különböző  $\text{TiO}_2$  alapkatalizátor hatékonyságának növelése különböző geometriájú nemesfém nanorészecskék felvitelével. Az irodalomban fellelhető kutatások szerint nagymértékben javít az aktivitáson az arany nanorészecskével történő módosítás [5-7], de találunk ígéretes eredményeket ezüsttel [8, 9], palládiummal [10, 11] és platínával [12-14] is. Míg egyes kísérletek a rávitt nemesfém mennyiségére [15], vagy a nanorészecskék méretének befolyásoló hatására irányulnak [16], addig a mi kísérleteink a nemesfém alakja által kifejtett hatásra irányultak.

## Kutatási módszerek

A nanorészecskék előállításánál monodiszperz és izomorf rendszer előállítását céloztuk meg, hiszen csak így lehet helytálló megállapításokat tenni a nanorészecskék alakjának és a fotokatalitikus aktivitásának esetleges összefüggéseiről.

A nemesfém nanorészecskéket minden esetben redukációs eljárással állítottuk elő ( $\text{NaBH}_4$ , etilén-glikol vagy nátrium-citrát adagolással) ahol a hőmérséklettel képesek voltunk befolyásolni az előállított nanorészecskék mérettartományát (a hőmérséklet növelésével csökkent a részecskeméret), míg a hozzáadott alakbefolyásoló anyagok (PVP, CTAB és nátrium-citrát) változtatásával pedig a monodiszperzitást tudtuk szabályozni.

A nemesfémekkel adalékolt  $\text{TiO}_2$  fotokatalizátor előállítását minden esetben impregnációs módszerrel kiviteleztek. A szintézis során a  $\text{TiO}_2$  három – kereskedelmi forgalomban kapható – módosulatára (AA, AR és P25) vittünk fel nemesfém nanorészecskéket, hogy ezáltal befolyásoljuk azok fotokatalitikus tulajdonságait. A nanorészecskék előállítását követően a rendszerhez megfelelő mennyiségű alkalkatalizátort adtunk hozzá, ügyelve arra, hogy a nemesfém mindig 1 %-ban legyen jelen a katalizátor hordozón. Az így kapott rendszert homogenizálás céljából 5 percig ultrahangos kezelésnek vetettük alá, majd ezt követően 1 órán keresztül, kevertetés mellett pihentettük.

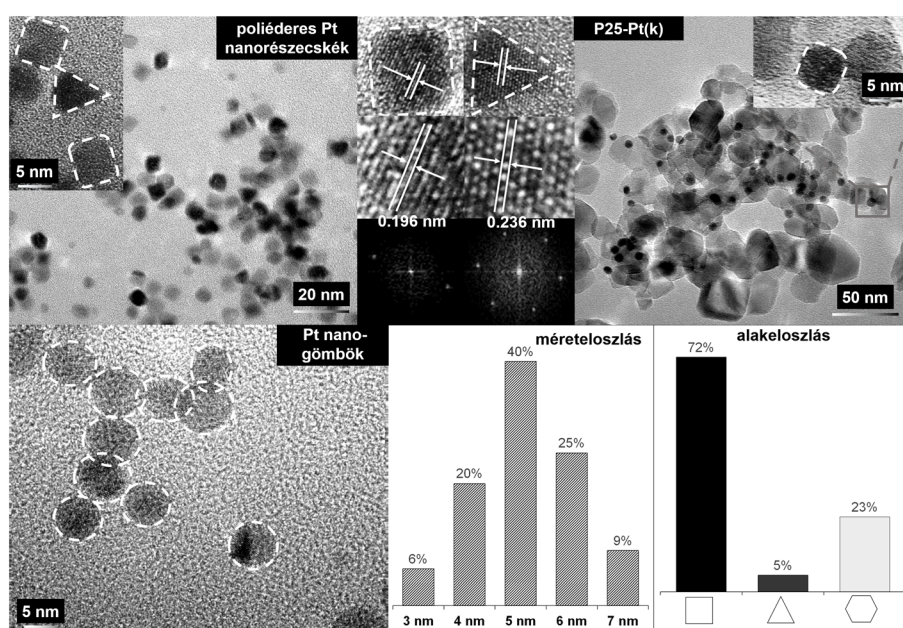
## Eredmények

### *Anyagszerkezeti jellemzések*

Az előállított nemesfém nanorészecskéket elsőként transzmissziós elektronmikroszkópiával vizsgáltuk annak érdekében, hogy felderítsük az előállítási módszer alakszelektivitási eredményességét és az elért mérettartományt.

A vizsgálat eredményeképp megállapíthatjuk, hogy a Pt nanokockák keletkezésekor időnként kialakultak poliéderek és háromszög alapú hasáb részecskék is (1. ábra), de az alakeloszlást megvizsgálva 72 %-os hatékonyságot mutatott a nanokockák képződése, ami elfogadható, az alakszelektivitás

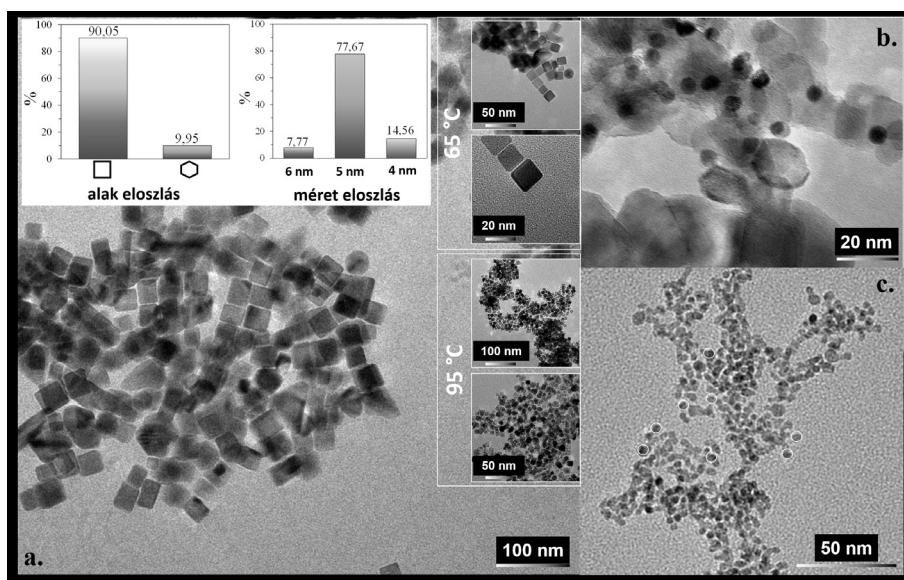
tekintetében. A részecskeméret gyakorlatilag megegyezett,  $5 \pm 1,5$  nm körüli átlagos részecskeméretet tapasztaltunk. A TEM felvételeken az is jól megfigyelhető, hogy sikerült az alapkatalizátor felszínére felvinni a nemesfém nanorészecskét. A nanogömbök alakszelektivitása egyértelműen leolvasható a felvételekből és a részecskeméret is megfelelő (5 nm) így a kompozitban kapott eredmények összehasonlíthatóvá válnak a nanokockákkal.



**1. ábra:** Az előállított Pt nanorészecskék (kocka és gömb) TEM felvételei valamint az alak és méreteloszlás hisztogramjai.

**Fig. 1.** The TEM photos of the synthesized Pt nanoparticles (cubes and spheres) and their shape and size distribution histograms.

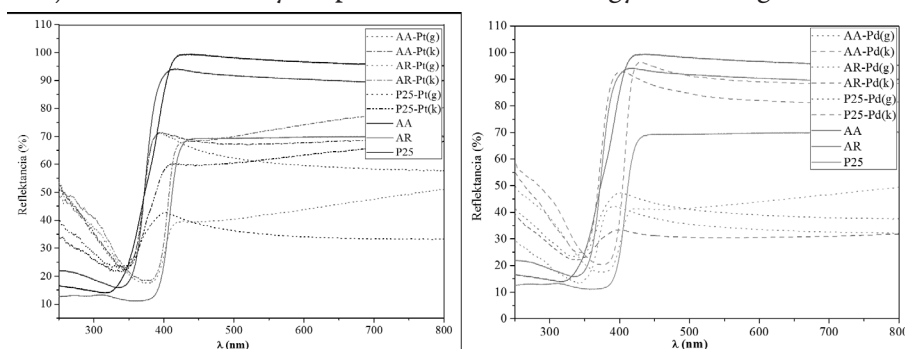
A mikroszkópiás felvételek alapján kitűnik, hogy a Pd nanorészecskék esetén (2. ábra) az alakszelektivitási stratégiánk jó hatásfokot mutatott, mivel csak elvétve figyelhetők meg más morfológiájú kristályok. A készített felvételeken csak 9,95 %-ban jelennek meg dodekaédres kristályok (200 részecske megszámlálása esetén kapott érték), így a 90,05 %-os hozammal előállított nanokockák esetén egyértelműen beszélhetünk alakszelektív előállításról. A nanogömbök esetén is 5 nm körüli a részecskeméret, akárcsak a nanokockák esetén, így az eredmények összehasonlíthatósága nem jelenthet gondot itt sem.



**2. ábra:** Az előállított kocka (a.) és gömb (c.) alakú Pd nanorészecskékről valamint az ezekkel alkotott TiO<sub>2</sub>-Pd nanokompozit rendszerekről (b.) készített TEM felvételek.

*Fig. 2. The TEM photos concerning the Pt nanoparticles (a.) cubes and (b.) spheres as well as the TiO<sub>2</sub>-Pd nanocomposites systems formed with them.*

A elektronmikroszkópiás vizsgálatokat követően az optikai tulajdonságok meghatározására diffúzreflexiós spektroszkópiával vizsgáltuk az előállított katalizátorokat, hogy meghatározzuk a nemesfém nanorészecskék alakjának hatását, melyek spektrumai a 3. ábrán figyelhető meg.



**3. ábra:** Az alkatalizátorok és az előállított kompozitok diffúz reflexiós spektrumai.

*Fig. 3. The reflectance spectra of the raw catalysts and of the synthesized composites.*

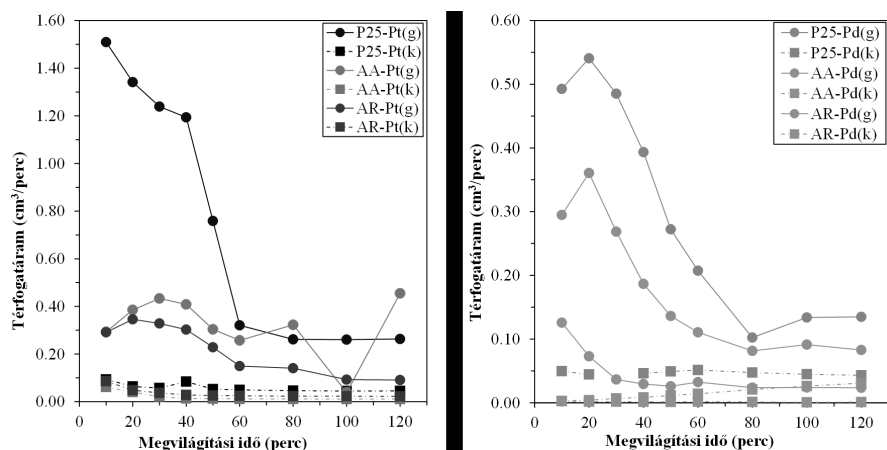
A spektrumokat megvizsgálva egyértelműen látható, hogy minden esetben sikerült befolyásolni a módosított anyagok gerjesztési küszöbét. Az optikai tulajdonságok módosításának kvantifikálása érdekében kiszámoltuk a kompozit fotokatalizátorok tiltotsáv szélesség értékeit, amelyeket az 1. táblázatban foglalunk össze.

#### Fotokatalitikus aktivitásvizsgálata

Vizsgáltuk az általunk előállított nanokompozitok fotokatalitikus úton történő hidrogénfejlesztésben mért hatékonyságát. A nemesfémekkel nem módosított, kiindulási félvezetők esetén nem fejlődik hidrogén gáz, de abban az esetben, amikor módosítottuk a felületet nemesfém nanorészecskékkel, a leválási túlfeszültség lecsökkenésével – molekuláris oxigén hiányában – az elektron akceptor szerepet a  $H^+$  veszi át, így sikerülhet a hidrogén gáz fejlesztése.

Ahogy azt a 4. ábrán megfigyelhető eredményeink is bizonyítják az általunk leválasztott nemesfém nanorészecskék töltéscsapdázó hatása révén sikerült hatékonyan szétválasztani a fotogenerált töltéseket és így hidrogént gázt fejleszteniük fotokatalitikus úton.

Bár a nanokockák alkalmazása során nem túl nagymértékű a hidrogén termelés, de ezek az értékek is pozitívak az alkatalizátor inaktív viselkedéséhez viszonyítva. Általánosan megfigyelhető mindkét nemesfém esetén, hogy a nanogömbökkel módosított kompozitok nagyobb mennyiségű



4. ábra: A keletkezett  $H_2$  térfogatárama.

Fig. 4. The flow yield of the  $H_2$  gas evolved.



**1. táblázat:** Az előállított katalizátorok számolt tiltott-sáv szélesség értékei (eV).

**Table 1.** The calculated forbidden bandwidth values of the new catalysts (eV).

	<b>P25</b>	<b>AA</b>	<b>AR</b>
<i>alap</i>	3,11	2,26	2,91
Pt(g)	2,66	3,18	2,82
Pt(k)	2,95	3,20	2,96
Pd(g)	2,99	3,12	2,88
Pd(k)	2,65	3,21	2,98

H<sub>2</sub>-t fejlesztenek, ami azzal magyarázható, hogy valószínűleg a félvezető és a töltéscsapidázó között a különböző orientáltságú (gömb) kristályoldalon történő elektronátmenet előnyben részesül.

A H<sub>2</sub> fejlődést vizsgáló méréseink során a legnagyobb mennyiségű hidrogén gáz a Pd nanogömbökkel módosított P25 katalizátoron fejlődött, ebben az esetben a keletkező hidrogén térfogatárama a legnagyobb, elérte az 0,54 cm<sup>3</sup>·perc<sup>-1</sup>-es értéket, Pt esetén pedig ez a térfogatáram 1,51 cm<sup>3</sup>·perc<sup>-1</sup> érték volt, amit szintén a nanogömbökkel történő módosítással értünk el.

### Következtetések

A kitűzött céloknak megfelelően sikeres alakszelektív szintéziseket valósítottunk meg, amelyek során 5-8 nm átmérőjű Pd és Pt nanogömböket és nanokockákat állítottunk elő. A sikeresen előállított nanorészecskéket felhasználva 12 új TiO<sub>2</sub> kompozitot készítettünk az alapkatalizátor felület módosításával: P25-Pd(g), P25-Pd(k), AA-Pd(g), AA-Pd(k), AR-Pd(g), AR-Pd(k), P25-Pt(g), P25-Pt(k), AA-Pt(g), AA-Pt(k), AR-Pt(g), AR-Pt(k).

A katalizátorok jellemzését követően fotokatalitikus hidrogénfejlesztő képességüket vizsgáltuk, amely folyamatok során sikerült hidrogén gázt fejleszteni. A legmagasabb érték gömb morfológiájú platínával módosított kompozit esetén 1,51 cm<sup>3</sup>·perc<sup>-1</sup> érték volt, míg ez palládiummal történő módosított katalizátorok tesztelése során a 0,54 cm<sup>3</sup>·perc<sup>-1</sup> értéket érte el.

### Köszönetnyilvánítás

Fodor Szilvia köszönetet mond a Kolozsváron működő Környezetkémiai és Anyagszerkezeti kutatócsoportnak (MFEA), a Szegedi Tudományegyetemen működő Környezetkémiai Kutatócsoportnak, valamint a Balassi Intézet, Márton Áron Szakkollégiumának a Tehetséggondozói Szakkollégiumban való támogatásért és a Babeş-Bolyai Tudományegyetemnek a Fiatal Kutatói Kiválósági Ösztöndíjért. Pap Zsolt köszönetet mond a Magyar Tudományos Akadémia Prémium Posztdoktori Pályázatának az anyagi támogatásért. A kutatás anyagi és személyi támogatásáért köszönet illeti a GINOP-2.3.2-15-2016-00013 pályázatot és a Svájci-Magyar együttműködési programot (SH/7/2/20).

### Irodalomjegyzék

1. Karci, A., Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity, *Chemosphere* 99, 2014, 1–18.
2. Székely, I.; Kovács, G.; Baia, L.; Danciu, V.; Pap, Zs., Synthesis of Shape-Tailored  $\text{WO}_3$  Micro-/Nanocrystals and the Photocatalytic Activity of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  Composites, *Materials* 9, 2016, 258.
3. Vajda, K.; Saszet, K.; Kedves, Zs.; Kása, Zs.; Danciu, V.; Baia, L.; Magyari, K.; Hernádi, K.; Kovács, G.; Pap, Zs, Shape-controlled agglomeration of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. New insights on polycrystallinity vs. single crystals in photocatalysis, *Ceramics International* 42, 2016, 3077–3087.
4. Réti, B.; Major, Z.; Szarka, D.; Boldizsár, T.; Horváth, E.; Magrez, A.; Forró, L.; Dombi, A.; Hernádi, K, Influence of  $\text{TiO}_2$  phase composition on the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  composites prepared by combined sol-gel/hydrothermal method, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 414, 2016, 140–147.
5. Bumajdad, A.; Madkour, M., Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 2014, 7129–7628.



6. Gazsi, A.; Schubert, G.; Bánsági, T.; Solymosi, F., Photocatalytic decompositions of methanol and ethanol on Au supported by pure or N-doped TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 271, 2013, 45–55.
7. Pap, Zs.; Tóth, Zs. R.; Danciu, V.; Baia, L.; Kovács, G., Differently Shaped Au Nanoparticles: A Case Study on the Enhancement of the Photocatalytic Activity of Commercial TiO<sub>2</sub>, *Materials* 8, 2015, 162–180.
8. Zhao, C.; Krall, A.; Zhao, H.; Zhang, Q.; Li, Y., Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalysts for simultaneous H<sub>2</sub> production and CO<sub>2</sub> reduction, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 2012, 9967–9976.
9. Naseri, N.; Kim, H.; Choi, W.; Moshfegh, A.Z., Optimal Ag concentration for H<sub>2</sub> production via Ag:TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin film photoanode, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 2012, 3056–3065.
10. Chiu, I.; Lin, S.-X.; Kao, C.-T.; Wu, R.-J., Promoting hydrogen production by loading PdO and Pt on N-TiO<sub>2</sub> under visible light, *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 2014, 14574–14580.
11. Bowker, M.; Morton, C.; Kennedy, J.; Bahruji, H.; Greves, J.; Jones, W.; Davies, P.R.; Brookes, C.; Wells, P.P.; Dimitratos, N., Hydrogen production by photoreforming of biofuels using Au, Pd and Au-Pd/TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Journal of Catalysis* 310, 2014, 10–15.
12. Kim, W.; Tachikawa, T.; Kim, H.; Lakshminarasimhan, N.; Murugan, P.; Park, H.; Majima, T.; Choi, W., Visible light photocatalytic activities of nitrogen and platinum-doped TiO<sub>2</sub>: Synergistic effects of co-dopants, *Applied Catalysis B: Environmental* 147, 2014, 642–650.
13. Xing, J.; Li, Y. H.; Jiang, H. B.; Wang, Y.; Yang, H. G., The size and valence state effect of Pt on photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over platinized TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 2014, 1237–1242.
14. Languer, M. P.; Scheffer, F. R.; Feil, A. F.; Baptista, D. L.; Migowski, P.; Machado, G. J.; Moraes, D. P.; Dupont, J.; Teixeira, R.; Weibel, D. E., Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO<sub>2</sub> nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 2013, 14440–14450.

15. Iliev, V.; Tomova, D.; Todorovska, R.; Oliver, D.; Petrov, L.; Todorovsky, UzunovaBujnova, D. M., Photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  modified with gold nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution, *Applied Catalysis A: General*. 313, 2006, 115–121.
16. Teoh, W.; Madler, L.; Beydoun, D.; Pratsinis, S.; Amal, R., Direct (one-step) synthesis of image and image nanoparticles for photocatalytic mineralisation of sucrose, *Chemical Engineering Science* 60, 2005, 5852–5861.

### **The effects of the shape of Pd and Pt nanoparticles in the photodegradation of phenol**

#### **Summary**

Water purity related environmental issues can be solved by applying heterogeneous photocatalysis. By using photocatalyst semiconductors and solar energy it is possible to degrade the most of organic pollutants to carbon dioxide and water.

$\text{TiO}_2$  is one of the most frequently used semiconductor photocatalysts, because of its several beneficial properties: physical and chemical stability, nontoxicity, safety, low cost, and resistance to photocorrosion. In the present work we have successfully synthesized differently shaped Pd and Pt nanoparticles deposited onto the surface of commercial photocatalysts: Aldrich anatase, Aldrich rutile, or Evonik Aeroxide P25. The nanocomposites were investigated using Diffuse Reflectance Spectroscopy, X-ray diffraction, and High-Resolution Transmission Electron Microscopy to uncover morphological, optical, and structural peculiarities of the nanoparticles and the composite photocatalysts.

Finally, we tested their photocatalytic activity in photocatalytic hydrogen production processes and we have correlated the as obtained results with the morphology of Pd and Pt nanoparticles.